

**MANUFACTURE OF THERMOELECTRIC ELEMENT**

**Patent number:** JP2027779  
**Publication date:** 1990-01-30  
**Inventor:** TOKIAI TATSUO  
**Applicant:** IDEMITSU PETROCHEMICAL CO  
**Classification:**  
- international: B22F1/00; C04B35/00; H01L35/14  
- european:  
**Application number:** JP19880177796 19880715  
**Priority number(s):** JP19880177796 19880715

**Abstract of JP2027779**

**PURPOSE:** To improve thermoelectric characteristic of thermoelectric element obtained by employing powder of ultrafine particle state having specific mean particle size as a material, and mixing powder of metal, metal alloy or ceramics to be mixed with the powder having specific particle size.

**CONSTITUTION:** Powder of metal, metal alloy or ceramics of material is molded, and then sintered to manufacture a thermoelectric element. The material is a mixture of powders having mean particle sizes of 100-3000Angstrom and 1-5μm of metal, metal alloy or ceramics. The metal, metal alloy or ceramics to form the element includes various conventional material of the element and particularly silicide compound of  $Fe_{1-x}Mn_xSi_z$  ( $x=0-0.15$ ),  $Fe_{1-y}Co_ySi_z$  ( $y=0-0.01$ ), etc., satisfactorily.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-27779

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)1月30日

H 01 L 35/14  
B 22 F 1/00  
// C 04 B 35/00

Z 7342-5F  
C 7511-4K  
8924-4G

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 熱電素子の製造法

⑮ 特 願 昭63-177796

⑯ 出 願 昭63(1988)7月15日

⑰ 発 明 者 時 合 健 生 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1660番地 出光石油化学株式会社内

⑱ 出 願 人 出光石油化学株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

⑲ 代 理 人 弁理士 大 谷 保

明 細 書

1. 発明の名称

熱電素子の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 原料である金属、金属合金もしくはセラミックスの粉末を成形し、次いで焼結させて熱電素子を製造するにあたり、原料として、平均粒径100～3000Åの粉末と、平均粒径1～5μmの粉末とを混合した金属、金属合金もしくはセラミックスの混合粉末を用いることを特徴とする熱電素子の製造法。

(2) 平均粒径1～5μmの粉末97～50重量%及び平均粒径100～3000Åの粉末3～50重量%の割合で混合してなる請求項1記載の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、熱電素子の製造法に関し、詳しくは原料である金属、金属合金もしくはセラミックスの粒径を制御することにより、熱電特性の優れた

熱電素子(熱電変換素子)を効率よく製造する方法に関する。

(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

近年、ゼーベック効果を利用して熱電発電を行わせる熱電素子は、種々の分野において実用化が期待されており、この熱電素子を製造する方法として各種の手段が提案されている。代表的な方法としては、機械的に粉碎された金属、金属合金もしくはセラミックスの粉末を原料として、これをプレス等により圧縮して成形し、焼結させた後に熱処理を行い、所定の形状の熱電素子とする製造方法が挙げられる。

しかしながら、この従来の製造方法で得られる熱電素子の熱起電力は、未だ充分なものではなく、より熱起電力の優れた熱電素子の開発が望まれている。

さらに、上記粉末の粒径が大きく、不定形粒子であるため、成形後の焼結密度が向上しないことや、粒界制御が困難である等の問題もあった。

(課題を解決するための手段)

そこで本発明者は、熱起電力や熱伝導度等の熱電特性に優れた熱電素子を開発すべく研究を重ねた。

その結果、熱電素子の原料として粒径の異なる金属、金属合金もしくはセラミックスの粉末を混合して用いることにより、得られる熱電素子の熱電特性が向上することを見出した。

本発明はかかる知見に基いて完成したものである。

すなわち本発明は、原料である金属、金属合金もしくはセラミックスの粉末を成形し、次いで焼結させて熱電素子を製造するにあたり、原料として、平均粒径100～3000 $\mu$ mの粉末と、平均粒径1～5 $\mu$ mの粉末とを混合した金属、金属合金もしくはセラミックスの混合粉末を用いることを特徴とする熱電素子の製造法を提供するものである。

上記熱電素子の原料となる金属、金属合金もしくはセラミックスの種類としては、従来から熱電素子の材料として用いられている各種のものを

用いることができる。代表的なものとしては、

$\text{FeSi}_2$ ,  $\text{FeSi}_2\text{-Co-Mn-Cr}$ ,

$\text{Si-Ge-GaP}$ ,  $\text{Si-Ge-Mg}$ ,  $\text{Si-Ge-B}$ ,

$\text{Si-Ge-P}$ ,  $\text{SiC}$ 等を挙げることができ、

特に $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Si}_2$  ( $x=0\sim 0.15$ ),

$\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{Si}_2$  ( $y=0\sim 0.01$ )等のシリサイド化合物が好ましい。

本発明においては、これらの金属、金属合金もしくはセラミックスとして、平均粒径が100～3000 $\mu$ m、好ましくは、500～2000 $\mu$ mの超微粒子状の粉末(以下、単に超微粒子という)と、平均粒径が1～5 $\mu$ m、好ましくは2～3 $\mu$ mの粉末(以下、単に粉末という)の二種類が用いられる。

上記金属、金属合金もしくはセラミックスを超微粒子とするには、各種方法があるが、従来から用いられているプラズマ法を用いることができる。このプラズマ法としては、高周波プラズマ法あるいはアークプラズマジェット法、ハイブリットプラズマ法等を用いることができ、これらの方法に

よって、上記各種の金属合金もしくはセラミックスの合成と同時に、これらの超微粒子を容易に得ることができる。

一方、金属、金属合金もしくはセラミックスを粉末とするには、アトマイズ法、液体急冷法、ジェットミル、ボールミル、スタンプミル等の従来からの一般的に行われている機械的粉碎により行うことができる。

本発明の製造法では、上記熱電素子の原料となる金属、金属合金もしくはセラミックスの超微粒子と粉末とを混合した後に成形を行う。

超微粒子と粉末との混合割合は、特に制限はないが、一般には粉末97～50重量%、超微粒子3～50重量%、好ましくは粉末95～60重量%、超微粒子5～40重量%の範囲で選定する。

この混合割合は、原料の種類やそれぞれの粒径あるいは成形圧力や成形形状等により適宜最適な範囲で選定すればよい。

超微粒子と粉末との混合は、各種方法で行うことができるが、物理的な攪拌では充分に混合させ

ことが困難であるため、分散剤やバインダー、超音波等を用いて両者を充分に混合することが好ましい。例えば、両者をボールミル等の攪拌装置で適当に混合させた後に、この混合粉をポリビニルアルコール、エチルビニルアセテート、ステアリン酸、コロイド状パラフィン(油脂)、パラホルムアルデヒド等の水溶液中に分散させてゲル・ゾル状とし、超音波をかけながら加熱して水分を蒸発させ、顆粒状に造粒することによって、超微粒子と粉末とを充分なじませることができる。

このように超微粒子と粉末とを混合させることにより、成形時に粉末の各粒子間に生じる僅かな隙間に超微粒子が充填されることとなり、粒界あるいは粒成長を制御することができる。その結果、焼結密度が増加するとともに隙間が低減するので、緻密な焼結体を得ることができ、熱伝導度が低下して、得られる熱電素子の熱電特性を向上させることができる。

本発明の製造法では、上記の如く超微粒子と粉末とを混合した混合粉末に対して、以下の通常の

手法により成形、焼結、さらには熱処理を必要に応じて行えばよい。

即ち、この成形工程、焼結工程あるいはその後の熱処理工程は、従来の熱電素子の製造法における各工程と同様に行うことができる。

例えば成形は、プレス成形機を使用して数百kg乃至数t/cm<sup>2</sup>の圧力で圧縮することにより行うことができる。また焼結は、得られた成形体を800～1500℃の高温に数時間加熱することにより行うことができる。さらに熱処理は、必要に応じて成形、焼結後の成形体を500～1000℃の温度で数時間加熱することにより行なわれる。これらの処理は、原料となる金属、金属合金もしくはセラミックスの種類や形状等により最適な条件に設定して行うものであり、特に限定されるものではない。

#### 〔実施例〕

次に、本発明を実施例および比較例に基いてさらに詳しく説明する。

#### 実施例1

熱電素子の熱電特性を測定した。その結果を表1に示す。

#### 比較例1

原料として実施例1と同じ手段で製造した平均粒径が2～3μmの粉末のみを用いた以外は、実施例1と同様の操作を行って熱電素子を製造し、同様に熱電特性を測定した。その結果を同様に表1に示す。

#### 実施例2

原料としてFe<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.9</sub>Si<sub>1.0</sub>を用い、超微粒子、粉末共に実施例1と同様の手順で得たものを実施例1と同様の混合、成形、焼結、熱処理操作を行って熱電素子を製造し、同様に熱電特性を測定した。その結果を同様に表1に示す。

#### 比較例2

実施例2において、原料として粉末のみを用いた以外は実施例2と同様の操作を行って熱電素子を製造し、同様に熱電特性を測定した。その結果を同様に表1に示す。

#### 実施例3

まず原料としてのFe<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.9</sub>Si<sub>1.0</sub>を、高周波によるプラズマ法により平均粒径が約500Åの超微粒子に形成するとともに、所定量のFe、Si及びドーパントとしてのMnの単体を高周波で溶解させた後に徐冷し、得られたインゴットをスライスし、次いでスタンプミルで粉砕して平均粒径を2～3μmとした不定形粒子(粉末)を製造(溶製粉末冶金法)、これを超微粒子20重量%、粉末80重量%の割合で混合した。

この混合は、ボールミルを用いて400rpmで1時間予備混合し、得られた混合粉末に1重量%のPVA(ポリビニルアルコール、分子量1500以下)を水溶液として添加してゾル・ゲル状とした。

これに超音波をかけながら加熱して、水分を10～20wt%、平均粒径0.5μmの顆粒に造粒した。

さらに、この顆粒状の混合粉末をプレス成形機で2t/cm<sup>2</sup>の圧力で成形し、これを真空中で1150℃で3時間加熱焼結し、さらに800℃で30時間処理を行い熱電素子を製造し、この熱

原料としてSiCを用い、これを高周波によるプラズマ法により平均粒径を2000Åの超微粒子としたものと、既知の方法により製造された平均粒径2～3μmの不定形の粉末としたものを、超微粒子25重量%、粉末75重量%の割合で混合した。

この混合は、ボールミルを用いて200rpmで2時間予備混合し、得られた混合粉末に5重量%のEVA(エチルビニルアセテート)を水溶液として添加してゾル・ゲル状とした。

これに超音波をかけながら加熱して、水分を5～15wt%、平均粒径0.5μmの顆粒に造粒した。

さらに、この顆粒状の混合粉末をプレス成形機で5.4t/cm<sup>2</sup>の圧力にて成形し、これを真空中で1900℃、100時間焼結処理を行い、熱電素子を製造した。

この熱電素子の熱電特性を測定した結果を表1に示す。

#### 比較例3

実施例3において、原料として粉末のみを用い

た以外は、実施例3と同様の操作を行って熱電素子を製造し、同様に熱電特性を測定した。その結果を同様に表1に示す。

#### 実施例4

原料としてSiGeを用い、超微粒子、粉末共に実施例3と同様の手順で得たものを、実施例3と同様に混合、成形した後1100℃で100時間焼結処理を行って熱電素子を製造し、同様に熱電特性を測定した。その結果を同様に表1に示す。

#### 比較例4

実施例4において、原料として粉末のみを用いた以外は、実施例4と同様の操作を行って熱電素子を製造し、同様に熱電特性を測定した。その結果を同様に表1に示す。

#### 実施例5

原料としてB、Cを用い、これを高周波によるプラズマ法により平均粒径を1100Åの超微粒子としたものと、既知の方法により製造された平均粒径を2~4μmの不定形の粉末としたものを、超微粒子10重量%、粉末90重量%の割合で混

合した。

この混合は、ボールミルを用いて300rpmで2時間予備混合し、得られた混合粉末に1.0重量%のPVAを水溶液として添加してゾル・ゲル状とした。

これに超音波をかけながら加熱して、水分を10重量%、平均粒径0.3~0.4μmの顆粒に造粒した。

さらに、この顆粒状の混合粉末をプレス成形機で6t/cm<sup>2</sup>の圧力で成形し、これを真空中で1400℃で50時間焼結処理を行い、熱電素子を製造した。

この熱電素子の熱電特性を測定した結果を表1に示す。

#### 比較例5

実施例5において、原料として粉末のみを用いた以外は、実施例5と同様の操作を行って熱電素子を製造し、同様に熱電特性を測定した。その結果を同様に表1に示す。

#### 実施例6

実施例1において、混合割合を超微粒子5重量%、粉末95重量%とした以外は、実施例1と同様の操作を行って熱電素子を製造し、同様に熱電特性を測定した。その結果を同様に表1に示す。

#### 実施例7

実施例1において、混合割合を超微粒子91重量%、粉末9重量%とした以外は、実施例1と同様の操作を行って熱電素子を製造し、同様に熱電特性を測定した。その結果を同様に表1に示す。

(以下余白)

第 1 表

No	$\alpha^2 \cdot \sigma \cdot 10^3 (W/K^2m)^{**}$	K (W/K·m) <sup>**</sup>	Z · 10 <sup>3</sup> (K <sup>-1</sup> ) <sup>**</sup>
実施例 1	1.1	2.7	0.41
比較例 1	1.0	3.5	0.29
実施例 2	0.8	2.5	0.32
比較例 2	0.8	3.5	0.23
実施例 3	3.2 (1200 K)	—	—
比較例 3	3.0 (1200 K)	—	—
実施例 4	2.8	2.8	1.0 (900 K)
比較例 4	2.7	3.6	0.75 (900 K)
実施例 5	2.6 (900 K)	—	—
比較例 5	2.5 (900 K)	—	—
実施例 6	1.04	3.44	0.30
実施例 7	1.06	3.4	0.31

\* 特記以外の測定温度は全て 670 K

\* 1 性能係数  $\alpha$  : 熱電能 (V/K) ,  $\sigma$  : 比抵抗 ( $\Omega^{-1}m^{-1}$ )

\* 2 K : 熱伝導度 (W/K·m)

\* 3 性能指数 (K<sup>-1</sup>)  $Z = \alpha^2 \cdot \sigma / K$

Z が大きければ熱電特性が大きいことを示す。

#### (発明の効果)

上述の如く、本発明の製造法によれば、原料として平均粒径が 100～3000 Å の超微粒子状の粉末と、粒径が 1～5 μm の粉末とを混合してなる金属、金属合金もしくはセラミックスの混合粉末を用いることにより、得られる熱電素子の熱電特性の向上を図ることができる。

さらに原料の全てを製造コストのかかるプラズマ法による超微粒子としたものに比べて製造コストを低減することができ、熱電特性の優れた熱電素子を安価に提供することが可能となる。

従って、本発明によって得られる熱電素子は、各種の分野において幅広くかつ有効な利用が期待される。

特許出願人 出光石油化学株式会社

代理人 弁理士 大谷 保

BEST AVAILABLE COPY